



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월06일
 (11) 등록번호 10-1557873
 (24) 등록일자 2015년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09D 11/02 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2014-0034514

(22) 출원일자 2014년03월25일

심사청구일자 2014년03월25일

(65) 공개번호 10-2015-0111088

(43) 공개일자 2015년10월05일

(56) 선행기술조사문헌

JP5429450 B2

KR1020050054793 A

JP2013245308 A

JP2013256551 A

(73) 특허권자

케이에스씨비 주식회사

경상남도 양산시 두전길 94 (어곡동)

(72) 발명자

정성돈

경상남도 양산시 물금읍 범어로 77 우미리아파트
 106동 804호

왕 쇼우 치안

중국 제지양 항쑤우 시티 시후 디스트릭트 웨이
 웨스트 로드 넘버 234 밍시 홈스테드 빌딩 11 유
 니트 1 룸 501

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김정대

전체 청구항 수 : 총 12 항

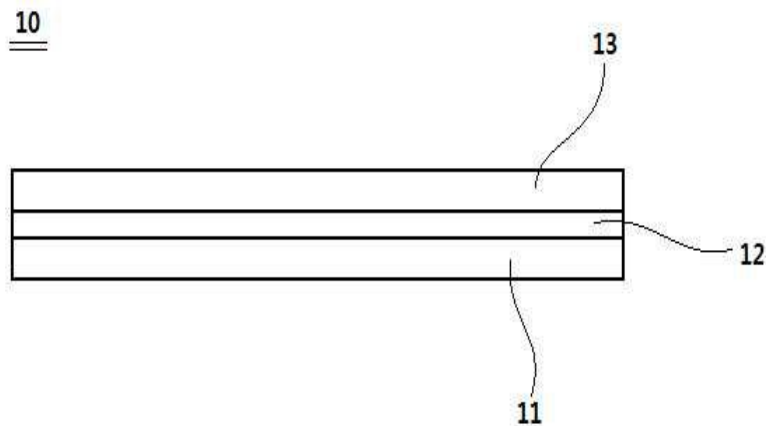
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **피브이씨 시트용 수성 그라비아 수성 잉크 조성물 및 이를 이용한 피브이씨 데코시트**

(57) 요약

본 발명은 피인쇄체인 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물을 개시한다. 본 발명에 따른 잉크 조성물은: 메탄올; 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 수분산 폴리우레탄(PUD; Polyurethane Dispersion); 증점제(Thickener); 실리카(Silica); 그리고 안료(Pigment)를 포함한다. 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물을 제공한다. 본 발명에 따르면, 그라비아 인쇄시에 잉크 조성물이 빠르게 건조되므로 그라비아 인쇄의 생산성이 향상되며, 수성 잉크 조성물이므로 유기 용제의 사용으로 인한 환경 오염이나 인체 유해성이 방지될 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

강상수

경상남도 양산시 양주로 94 청어람아파트 110동
1403호

전봉록

부산광역시 북구 화명신도시로 209 화명뜨란채아파
트 108동 305호

이승환

부산광역시 수영구 광일로 49 비치그린아파트 104
동 801호

이은우

경상남도 양산시 두전길 42-2 성신아파트 102동
408호

김현지

부산광역시 남구 수영로49번길 28

명세서

청구범위

청구항 1

피인쇄체인 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물로서:

메탄올; 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 수분산 폴리우레탄(PUD; Polyurethane Dispersion); 증점제(Thickener); 실리카(Silica); 그리고 안료(Pigment)를 포함하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 대하여, 상기 메탄올은 54-129 중량부, 상기 증점제는 1.8-28.6중량부, 상기 실리카는 1.8-11.5 중량부, 상기 안료는 1.8-22.9 중량부인 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 안료는 유기안료인 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 증점제는 폴리비닐 피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함하는 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

소포제와 레벨링제와 분산제 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제는 1.8-8.6 중량부인 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 7

피인쇄체인 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물로서:

상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물 100 중량%를 기준으로, 30~45 중량% 메탄올, 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 35~55 중량%의 수분산 폴리우레탄, 1~10 중량%의 증점제, 1~4 중량%의 실리카, 그리고 1~8 중량%의 유기안료를 포함하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물 100 중량%를 기준으로, 1~3 중량%의 첨가제를 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 증점제는 폴리비닐피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함하는 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리카의 입도는 1~10 μ m인 것을 특징으로 하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물.

청구항 11

피브이씨 시트;

제1항에 기재된 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물에 의해 상기 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되어서 패턴을 형성하는 잉크층을 포함하여 이루어지는 피브이씨 테코시트.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 잉크층을 덮어서 상기 피브이씨 테코시트의 표면을 코팅하는 코팅층(Coating Layer)을 더 포함하는 피브이씨 테코시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그라비아 인쇄용 잉크 조성물 즉 그라비아 잉크 조성물에 관한 것으로서, 특히 피브이씨(PVC; Polyvinyl Chloride) 시트(Sheet) 인쇄용 수성 그라비아 잉크 조성물 및 이를 이용한 피브이씨 테코시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그라비아 인쇄(Gravure Printing)라 함은 금속 실린더(cylinder)가 회전하면서 피인쇄체인 필름 표면에 잉크가 묻어나게 하는 인쇄를 말한다. 상기 그라비아 인쇄에서 색의 농도는 요점의 깊이에 따라 결정되며 색의 종류는 전 공정에 사용되는 실린더의 개수에 따른다. 그라비아 인쇄를 위해 공급되는 인쇄 매체(피인쇄체)는 일반적으로 롤(roll)이나 필름(film)형태 즉 시트 형태로서 상기 그라비아 인쇄는 사진 정도의 품질을 지닌 고속 대량 인쇄에 적합하다.

[0003] 상기 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크 조성물 즉 그라비아 잉크 조성물은 안료와 수지(잉크 바인더)와 용제와 첨가제를 포함하며, 상기 용제로는 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 등의 탄화수소계 유기 용제가 주로 사용되고 있다.

[0004] 상기 그라비아 인쇄에 의하여 바닥 장식재나 벽지나 가구용 필름 등 각종 시트, 보다 구체적으로 바닥이나 벽면이나 가구 등의 표면을 마감하는 장식용 시트(테코시트)가 제조되고 있으며, 상기 그라비아 잉크 조성물에 포함되는 유기 용제는 잉크의 건조 공정에서 대기 중으로 방출되어 대기 오염의 원인이 되며, 눈이나 피부에 자극을 주는 등 거주 환경이나 작업 환경을 악화시키고, 화재의 위험성이 있는 등 많은 문제점을 가지고 있다.

[0005] 근래에는 환경 보호나 작업 환경이나 실내 거주 환경에 대한 관심이 높아지면서 국가별로 유기 용제의 사용을 금지 또는 억제하는 법이 제정되고 있는 추세이므로, 유기 용제의 사용에 제약을 받고 있는 실정이다.

[0006] 따라서 상기 그라비아 인쇄에 인쇄 자극이 작거나 없는 수성 그라비아 잉크 조성물의 적용이 요구되고 있으나, 수성 잉크 조성물의 경우 그라비아 인쇄 공정 중에 건조 속도가 느려서 그라비아 인쇄의 생산성이 크게 저하되므로, 인쇄물의 대량생산을 저해하고 잉크 조성물 자체의 제조 비용도 유기 용제를 사용하는 경우보다 더 증가

되는 등의 문제점을 가지는데, 특히 그라비아 인쇄물의 대량생산을 저해하는 건조성이 문제가 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2006-0002571호, 2005년 1월 7일 공개, 수성 잉크 및 잉크 기록방법
- (특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-0938199호, 2010년 1월 21일 등록 공고, 그라비아 인쇄용 잉크 조성물 및 제조방법

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로서, 건조 속도가 빠른 그라비아 인쇄용 수성 잉크 조성물 즉 속건성의 수성 그라비아 잉크 조성물 및 이를 이용한 피브이씨 데코시트를 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 테키성(끈적임, Tacky)이 없거나 낮으며, 더 나아가 인쇄면을 보호하는 코팅 필름의 부착력(코팅 부착력)이 우수한 수성 그라비아 잉크 조성물 및 이를 이용한 피브이씨 데코시트를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상술한 목적의 해결을 위한 본 발명의 일 실시예는 피인쇄체인 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물로서: 메탄올; 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 수분산 폴리우레탄(PUD; Polyurethane Dispersion); 증점제(Thickener); 실리카(Silica); 그리고 안료(Pigment)를 포함하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물을 제공한다.
- [0011] 상기 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 대하여, 상기 메탄올은 54~129 중량부, 상기 증점제는 1.8~28.6중량부, 상기 실리카는 1.8~11.5 중량부, 상기 안료는 1.8~22.9 중량부가 포함된다. 상기 안료는 유기안료이나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0012] 그리고, 상기 증점제는 폴리비닐피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함한다.
- [0013] 상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물은, 소포제와 레벨링제와 분산제 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제는 1.8~8.6 중량부가 포함된다.
- [0014] 본 발명의 보다 구체적인 실시예는 피인쇄체인 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물로서: 상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물 100 중량%를 기준으로, 30~45 중량% 메탄올, 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 35~55 중량%의 수분산 폴리우레탄, 1~10 중량%의 증점제, 1~4 중량%의 실리카, 그리고 1~8 중량%의 유기안료를 포함하는 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물을 제공한다.
- [0015] 상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물은, 상기 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물 100 중량%를 기준으로, 1~3 중량%의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 그리고 상기 증점제는 폴리비닐피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함한다. 상기 실리카의 입도는 1~10 μ m이다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예는: 피브이씨 시트; 상술한 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물에 의해 상기 피브이씨 시트에 그라비아 인쇄되어서 패턴을 형성하는 잉크층을 포함하여 이루어지는 피브이씨 데코시트를 제공한다.
- [0017] 상기 피브이씨 데코시트는, 상기 잉크층을 덮어서 상기 피브이씨 데코시트의 표면을 코팅하는 코팅층(Coating Layer)을 더 포함할 수 있다. 상기 코팅층은 라미네이션 코팅(Lamination Coating) 또는 투명 코팅(Clear Coating)일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따르면, 그라비아 인쇄시에 잉크 조성물이 빠르게 건조되므로 그라비아 인쇄의 생산성이 향상되며, 수성 잉크 조성물이므로 유기 용제의 사용으로 인한 환경 오염이나 인체 유해성이 방지될 수 있다.
- [0019] 그리고 본 발명에 따르면, 1도 인쇄 과정에서 피인쇄체(피브이씨 시트)에 전사된 2도에 잉크 조성물이 2도에 묻어나거나 테키성으로 인해 붙는 현상이 방지될 수 있으므로, 빠른 인쇄성 확보에 따른 생산성 향상과 함께 인쇄 품질이 향상될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따르면, 인쇄면의 끈적임(테키성)이 방지되므로 PVC 테코시트를 롤 형태로 감을 때 층간 경계면이 붙는 현상이 방지될 수 있고, 더 나아가 잉크층을 덮는 라미네이션 필름(코팅 필름)의 부착력이 안정적으로 확보될 수 있으므로 피브이씨 테코시트의 표면 품질이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물을 이용하여 제조되는 피브이씨 테코시트의 일 예를 보여주는 사진이다.
- 도 2는 도 1에 도시된 테코시트를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 3은 유화제를 함유하는 수분산 폴리우레탄의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 플로우 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명에 따른 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물의 바람직한 실시예를 구체적으로 설명한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 피브이씨 시트용 수성 그라비아 잉크 조성물(이하 '잉크 조성물'이라 약칭함)은, 메탄올(Methanol)과 수분산 폴리우레탄(PUD; Polyurethane Dispersion)과, 증점제(Thickener)와, 실리카(Silica)와, 안료(Pigment)를 포함하며, 이러한 구성요소들이 물에 혼합될 수 있다.
- [0024] 상기 메탄올은 물 바람직하게는 증류수와 함께 용제로서 기능하고, 상기 수분산 폴리우레탄(이하 'PUD'라 약칭함)은 잉크 바인더로서 기능하며, 상기 증점되는 제품의 사양에 맞추어 잉크 점도를 높이고, 상기 실리카는 건조 후 인쇄면의 끈적임(Tacky)을 최소화 또는 방지하는 구성요소다.
- [0025] 그리고 상기 안료는 잘 알려진 바와 같이 유색 또는 무색의 색상 구현을 위한 구성요소로서, 무기안료와 유기안료가 있으며 본 실시예에서는 상기 안료로서 유기안료가 적용된 예가 설명된다.
- [0026] 상기 유기안료의 종류는 다양하며, 테코시트에 적용되는 유기안료는 내광성과 내열성이 좋은 것이 사용된다. 상기 유기안료의 보다 구체적인 예로는, 시아이 피그먼트 레드(CI Pigment Red 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 53:1, 53:2, 57:1), 시아이 피그먼트 옐로우(CI Pigment Yellow 1, 3, 83), 시아이 피그먼트 오렌지 16(CI Pigment Orange 16), 시아이 피그먼트 블루(CI Pigment Blue 15:3, 15:6), 시아이 피그먼트 그린 7(CI Pigment Green 7), 안트라퀴논계(Indanthrene Blue C.I. Pigment Blue 60), 티오인디고계(Thioindigo Magenta C.I. Pigment Vilot38), 페린온계(Perinone Orange C.I. Pigment Orange 43), 페릴렌계(Perylene Maroon C.I. Pigment Red 179), 퀴나크리논계(Quinacridone Red C.I. Pigment Violet 19), 시아이 피그먼트 레드 177(C.I. Pigment Red 177), 그리고 시아이 피그먼트 그린 36(CI Pigment Green 36) 등을 있으며, 상기 유기안료가 이에 한정되지 않음은 물론이다.
- [0027] 상기 그라비아 인쇄에 있어서 잉크 조성물의 건조시간은 인쇄의 생산성에 중요한 영향을 미치는 인자이므로 잉크 조성물의 빠른 건조성(속건성)은 생산성과 직결되며, 수성 그라비아 잉크 조성물은 속건성 예를 들면 45초(sec) 이하의 건조시간을 요구되고 있으나, 종래에는 수성 잉크 조성물의 특성상 속건성을 만족시키기 어려움이 있었다.
- [0028] 보다 구체적으로 설명하면, 그라비아 인쇄에 사용되는 피인쇄체의 일 종인 PVC 시트(PVC 필름)의 경우 0.6mm~2.0mm의 두께이며 일반적으로 사용되는 것은 0.8~1.5mm의 두께이다. 상기 PVC 시트의 두께가 1.5mm인 경우 인쇄 과정에서 잉크 조성물이 60℃ 이하의 온도에서 건조되고, PVC 시트의 두께가 0.8mm인 경우에는 인쇄 과정에서 잉크 조성물이 45℃ 이하의 온도에서 건조되어야 하는 상황이다. 왜냐하면 상술한 온도보다 높은 온도에서 잉크 조성물의 건조가 이루어지면 열변형에 의해 PVC 시트가 늘어나서 표면 평활성이 나빠지기 때문이다.
- [0029] 그리고, 전술한 바와 같이 상기 그라비아 인쇄에 있어서 인쇄 속도는 생산성과 직결되기 때문에 최소한 30m/min

의 속도로 인쇄되어야 하는 실정이며, 이러한 인쇄 속도는 그라비아 인쇄기마다 차이가 있기는 하지만 상기 PVC 시트가 드라이 존(Dry Zone)에서 대략 30~45초 정도 체류하는 시간이다.

- [0030] 시장에서 요구되는 인쇄조건 특히 건조조건은, 피인쇄체인 PVC 시트의 두께가 1.5mm인 경우 60℃ 이하의 온도에서 45초 이하 예를 들면 30~45초이고, 상기 PVC 시트의 두께가 0.8mm인 경우에는 45℃ 이하의 온도에서 45초 이하 예를 들면 30~45초이며, 상기 건조시간이 짧을수록 생산성이 높아질 수 있다.
- [0031] 일반적인 그라비아 인쇄기는 1도에서 8도까지 인쇄가 가능한데, 잉크의 건조시간에 비해 인쇄속도가 빠르면 1도 인쇄후 2도 인쇄시에 1도의 인쇄에서 피인쇄체에 전사된 잉크가 굳지 않고 2도에 묻어나서 인쇄불량을 야기할 수 있으므로, 건조성 즉 속건성은 인쇄의 생산성과 함께 인쇄의 품질을 좌우하는 요인이 된다.
- [0032] 본 실시예에서는, 상기 PUD 100 중량부에 대하여, 상기 메탄올은 54~129 중량부, 상기 증점제는 1.8~28.6중량부, 상기 실리카는 1.8~11.5 중량부, 상기 안료는 1.8~22.9 중량부가 포함된다. 상기 안료는 유기 안료이나 이에 한정되는 것은 아니다. 그리고, 상기 증점제는 폴리비닐 피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone) 이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 폴리비닐 피롤리돈(이하 'PVP'라 약칭함)은 잉크내 함량이 증가함에 따라 잉크의 점도도 비례하여 증가시키며, 상기 PVP가 증점제로 사용되면 그라비아 인쇄후에 데코시트를 코팅할 때 코팅 필름 예를 들면 라미네이션 코팅용 투명 PVC 필름의 부착력(코팅 부착력)도 우수하다.
- [0034] 상기 메탄올의 함량이 상술한 범위보다 작으면 건조가 느려서 건조성을 만족할 수 없고, 상술한 범위보다 많으면 상대적으로 상기 PUD의 함량이 상대적으로 낮아져서 소재(피인쇄체; PVC 시트)와 상기 잉크 조성물과의 부착력이 약해지고 이로 인해 인쇄시에 인쇄품질이 저하됨을 본 발명을 통해 확인할 수 있다.
- [0035] 그리고 상기 증점제의 함량이 상술한 범위보다 작으면 점도 확보가 어려워서 인쇄 작업성이 나쁘며, 상술한 범위보다 높으면 제조원가 상승의 문제가 있으므로 상술한 범위가 바람직하나, 그 범위가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 잉크 조성물의 점도는 50cps 이상 보다 바람직하게는 80cps~300cps가 좋으나, 50cps 이하라도 인쇄가 불가능한 것은 아니다.
- [0036] 다음으로, 상기 실리카는 잉크 조성물의 점도를 높이는 효과와 블로킹(Blocking) 방지 효과(끈적임 방지 효과)를 갖는다.
- [0037] 상기 실리카의 함량이 상술한 범위보다 작으면 건조 후에 끈적임(태키성; Tacky) 현상이 발생할 수 있는데, 보다 구체적으로 설명하면 드라이 오븐(Dry Oven)에서 60℃로 45초간 건조후 표면(인쇄면) 끈적임을 확인할 수 있는데 실리카의 함량이 작으면 인쇄면 끈적임이 나타남을 실험을 통해 확인할 수 있다. 반대로, 상기 실리카의 함량이 상술한 범위보다 높으면 라미네이션 코팅의 부착력이 약해질 수 있어서 상술한 범위가 바람직하나, 그 범위가 반드시 상술한 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 그리고 상기 실리카의 입도 1 μ m~10 μ m인 것이 바람직하다. 일반적인 실리카의 입도는 7나노(nm)~20마이크론(μ m) 정도인데, 상기 실리카의 입도가 1 μ m 미만이면 블로킹(Blocking) 방지 효과를 확보하기 어렵고 10 μ m를 넘으면 그라비아 인쇄시 롤 메시(Roll Mesh)가 막힐 수 있다.
- [0039] 블로킹이라 함은 일반적으로 잉크 조성물이 어떤 온도 이상에서 끈끈해져서 인쇄후에 데코시트를 롤 형태로 말았을 때 데코시트의 층간 접촉면(층간 경계면)이 붙어서 잘 떨어지지 않는 것을 말한다. 보다 구체적으로 설명하면, 1도에서 인쇄 후에 소재(PVC 시트)가 2도로 넘어갈 때 인쇄면에 끈적임이 존재하면 2도의 인쇄시에 상기 소재가 상기 2도에 붙을 수 있고, 또한 인쇄 후에 데코시트를 롤(Roll) 형태로 감을 때에도 데코시트의 층간 접촉면이 붙을 수 있으므로, 인쇄면 끈적임을 방지하는 것이 좋다.
- [0040] 또한 상기 안료의 함량이 상술한 범위보다 작으면 착색력(색상 발현; Color Strength)이 낮아지며 상술한 범위보다 높으면 제조원가가 상승하고 점도가 높아져서 작업성이 나빠질 수 있으므로 상술한 범위가 좋으나 상술한 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 잉크 조성물은, 소포제와 레벨링제와 분산제 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 상기 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제는 1.8~8.6 중량부가 포함되나 이 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 PUD는 메탄올과의 상용성(Compatibility)을 높이기 위해 유화제를 함유 즉 포함하는 구성으로서, 상기 유화제로 인해 잉크 조성물에서 메탄올의 함량이 높아질 수 있으며 이로 인해 건조시간이 단축될 수 있다. 상용성

이 좋다는 것은 두 원료를 혼합하였을 때 잘 섞여서 잉크 물성의 변화가 없다는 것을 의미하며, 상용성이 나쁘면 투명한 잉크 바인더(Binder)가 탁해지거나 잉크의 점도가 안정되지 않고 상승하거나 심할 경우 엉김(Gelling)이 발생하며, 안료나 실리카 등의 입자가 침전되는 현상이 발생할 수 있다.

[0043] 본 실시예를 보다 구체적으로 설명하면, 상기 잉크 조성물은, 전체 조성물 100 중량%를 기준으로, 30~45 중량% 메탄올, 상기 메탄올과의 상용성을 위해 유화제를 함유하는 35~55 중량%의 수분산 폴리우레탄, 1~10 중량%의 증점제, 1~4 중량%의 실리카, 그리고 1~8 중량%의 유기안료를 포함한다. 그리고 상기 잉크 조성물은 1~3 중량%의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 총 중량이 100이 될 수 있도록 상기 구성요소들과 함께 잔량으로서 물 보다 구체적으로는 증류수가 혼합될 수 있다. 그리고 상기 증점제는 상술한 바와 같이 폴리비닐피롤리돈(PVP; Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0044] 상기 수분산 폴리우레탄(유화제 포함한 구성)의 함량이 전체 중량 대비 35 중량% 미만이면 인쇄품질(잉크 부착력)이 나빠질 수 있으며 55 중량%를 초과하면 상대적으로 알콜의 함량이 줄어들어서 건조성이 저하될 수 있으며, 각 성분의 함량이 상술한 범위이면 잉크 점도 안정성과 건조성과 태킹성과 코팅 부착력 등에 모두 우수한 수성 그라비아 잉크 조성물이 제조될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0045] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명은 피인쇄체인 PVC 시트(11)와 상술한 잉크 조성물에 의해 상기 PVC 시트(11)에 그라비아 인쇄되어서 패턴(Pattern)을 형성하는 잉크층(12)을 포함하는 PVC 테코시트(10)를 개시하며, 상기 잉크층(12)은 코팅층(13)에 의해 덮여서 상기 테코시트(10)의 표면이 상기 코팅층(13)에 의해 코팅될 수 있다.

[0046] 상기 코팅층(13)은 라미네이션 코팅층(Lamination Coating Layer) 또는 우레탄 2액형에 의한 투명 코팅층(Clear Coating Layer)일 수 있으며, 상기 라미네이션 코팅층의 예로는 투명 PVC 필름을 들 수 있다.

[0047] 참고로, 일반적인 테코시트에서 상기 PVC 시트(11)의 두께는 0.6mm~2mm 일반적으로 0.8~1.5mm 두께의 PVC 시트(11)가 그라비아 인쇄용으로 사용되고, 상기 잉크층(12)의 두께는 3 μ m~6 μ m이며, 상기 코팅층 예를 들면 상기 라미네이션 코팅층(13)의 두께는 0.8mm~3mm이고, 이때 상기 코팅층(13)의 부착력(코팅 부착력)은 1.8kgf/in 이상이 요구되고 있는 실정이다.

[0048] 이하에서는 도 3을 참조하여 상기 유화제를 함유하는 PUD의 일 실시예가 설명된다.

[0049] 상기 PUD의 일 실시예를 제조하는 방법은, 프리폴리머(Prepolymer)를 제조하는 프리폴리머 제조단계와 상기 프리폴리머에 중화제를 투입하는 중화단계와 유화제를 투입해서 유화제를 함유하는 수분산 폴리우레탄(PUD)를 수득하는 PUD 수득 단계를 포함한다. 본 실시예에서는 PUD는 일반적으로 알려진 PUD 제조과정과 거의 동일하게 진행되며 다만 중화단계 이후에 유화제 투입 과정을 거쳐서 제조되는 PUD 즉 유화제를 함유하는 PUD를 잉크 바인더로 사용하는 예가 개시한다.

[0050] 본 실시예와 같은 속건성의 잉크 조성물을 제조함에 있어서는 용제인 메탄올과 상용성이 좋은 PUD가 중요하며 이는 본 발명의 중요한 기술적 특징이다. 상기 프리폴리머는 폴리올(Polyol)과 디메틸올 프로피온산(Dimethylol Propionic Acid; 이하 'DMPA'라 칭함)을 반응시켜서 제조되며, 상기 DMPA는 물에서 수분산을 가능케 하는 이온 그룹(Ionic Group)을 제공한다.

[0051] 상기 폴리올은 크게 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol), 폴리에테르 폴리올(Polyester Polyol), 및 폴리 카보네이트 폴리올(Polycarbonate Polyol) 등으로 분류된다.

[0052] 상기 프리폴리머 반응시에 사용되는 용제의 예로는 NMP(N-methylpyrrolidinone)와 아세톤(Acetone)이 있는데, 본 실시예는 상기 반응 용제로 아세톤이 개시한다.

[0053] 상기 프리폴리머 제조과정의 보다 구체적인 예는 다음과 같다.

[0054] 상온에서 1L 4구 플라스크에, 폴리올인 PTMG(Polytetramethylene Glycol, Mw= 2000, Aldrich사) 9.74 중량%와 Priplast 3192(Mw=2000, Polyester polyol, Croda사) 12.74 중량%와 이온성 화합물인 디메틸올 프로피온산(dimethylol propionic acid, DMPA, Pestorp사) 0.88 중량%와 촉매인 DBTDL(dimethylol propionic acid; DMPA, Pestorp사) 0.01 중량%를 넣은 후, 75 $^{\circ}$ C로 승온시켜서 교반(Stirring)한 후, 추가로 IPDI(이소포론 디이소시아네이트; isophorone diisocyanate, Asahi Kasei사) 7.49 중량%를 투입해서 75 $^{\circ}$ C에서 90분(min)동안 반응을 진행시킨다. 상기 PTMG는 폴리에테르 폴리올이고 상기 Priplast 3192는 폴리에스테르 폴리올이다.

[0055] 그리고 상술한 반응물의 온도를 50 $^{\circ}$ C로 냉각시킨 후에, 수분산이 용이한 점도(점도를 낮춤)를 얻기 위해서 50 $^{\circ}$ C

에서 상기 아세톤 9.74 중량%를 상기 반응물에 투입하는 과정을 통해 상기 프리폴리머가 얻어질 수 있다.

- [0056] 상기 반응물에 아세톤이 투입된 후에는 중화제를 사용해서 상기 프리폴리머를 중화시키는 중화단계와 최종적으로 유화제를 함유하는 PUD를 수득하는 단계가 진행된다.
- [0057] 보다 구체적으로 설명하면, 음이온을 형성하는 DMPA의 카르복시기 그룹(Carboxylic group)은 트리에틸아민(TEA; Triethyl Amine)과 같이 휘발가능한 아민에 의해 중화되고 상기 프리폴리머에 이온 그룹(Ionic Group)이 형성된다. 그리고, 프리폴리머 제조단계와 중화단계를 거쳐서 최종적으로 PUD가 제조될 수 있으며, 필요에 따라 분자량 증가를 위해 상기 PUD에 디아민(Diamine) 등을 첨가될 수 있다.
- [0058] 본 실시예는, 잉크내의 메탄올 함량을 높이기 위해 상기 프리폴리머를 중화제(TEA)로 중화시킨 후, 알코올에 대한 상용성을 높이기 위해 상기 중화단계를 거친 조성물에 유화제를 투입하는 과정을 거쳐 최종적으로 유화제를 함유하는 PUD를 수득하고, 상기 유화제를 함유하는 PUD(유화제를 함유하지 않는 일반적인 PUD와의 구분을 위해 'PUD 1'이라 칭함)를 이용해서 속건성의 수성 그라비어 잉크 조성물을 제조하는 데 특징이 있다.
- [0059] 본 실시예에서 개시되는 PUD의 제조 예에서는 트리에틸아민(triethyl amine, TEA, Junsei Chemical사) 0.5 중량%가 상기 중화제로 사용되었다. 본 제조 예에서 상기 중화단계는 상기 프리폴리머에 상기 중화제 구체적으로는 트리에틸아민을 투입해서 30분간 교반하는 과정을 포함한다.
- [0060] 그리고 상술한 중화과정을 거친 이후의 조성물에 유화제를 투입함으로써 메탄올과의 상용성이 증진된 PUD 즉 PUD 1의 일 실시예가 수득된다.
- [0061] 상기 유화제의 종류로는 알킬 인산염(Alkyl phosphate), Ammonium (POE) Alkyl Aryl Ether Sulfate, Sulfosuccinate, Sodium Dioctyl Sulfosuccinate 등이 있으며, 본 제조 예에서는 Sodium dioctyl sulfosuccinate 0.97 중량%(DO113L, (주)동남화성)가 유화제로 사용되었다.
- [0062] 보다 구체적으로 설명하면, 상술한 바와 같이 상기 프리폴리머에 중화제를 투입하고 교반해서 수득되는 조성물(1차 조성물)에 상기 유화제가 투입되고, 상기 유화제가 투입되어 있는 조성물(2차 조성물)에 물(증류수 또는 이온교환수)이 투입된 상태의 용액(3차 조성물)을 수분산을 위해 상기 3차 조성물을 고속교반(800RPM 이상)하고, 그 후 감압증류에 의해 아세톤을 휘발(증발)시키는 과정을 통해서 유화제를 함유하는 PUD의 일 실시예(PUD 1, 고형분 35%의 PUD)가 수득될 수 있다.
- [0063] 본 제조 예에서는 상기 물로 이온교환수 58.43 중량%가 사용되었다. 물론, 본 발명의 실시예에 따른 잉크 조성물에 사용되는 PUD 즉 유화제를 함유하는 PUD는 상술한 제조 예에 의한 결과물에 한정되지 않고 제조방법 또한 상술한 예에 한정되는 것이 아니며, 상기 메탄올과의 상용성을 높이는 유화제가 함유된 PUD이면 본 발명의 구성요소로 가능하다.
- [0064] 한편, 상기 PUD 1을 이용한 잉크 조성물과의 비교를 위하여 유화제를 함유하지 않는 일반적인 수분산 폴리우레탄(이하 'PUD 2'라 칭함)의 실시예를 준비하였다.
- [0065] 상기 PUD 2의 제조방법이나 구성성분의 함량은 본 기술분야에서 일반적으로 공지된 내용이며, 예를 들면, 상기 PUD 2의 일 실시예를 제조하기 위해 상술한 PUD1의 일 실시예를 제조하는 전체 과정에서 유화제를 투입하는 과정이 생략되고 전체 중량 100을 맞추기 위하여 상기 이온교환수의 함량이 아래 [표 1]과 같이 조절되었으며, 상기 PUD1의 일 실시예와 상기 PUD 2의 일 실시예의 성분 및 함량은 아래 [표 1]과 같다.

표 1

성분	PUD 1(중량%)	PUD 2(중량%)
Priplast 3192(폴리온)	12.74	12.74
PTMG(폴리온)	9.74	9.74
DMPA(이온성 화합물)	0.88	0.88
DBTDL(촉매)	0.01	0.01
IPDI	7.49	7.49
아세톤	9.74	9.74
TEA(트리메틸아민)	0.5	0.5
DO113L(유화제)	0.97	
이온교환수	57.93	58.9

TOTAL	100	100
-------	-----	-----

[0067] 이하 본 발명에 따른 수성 그라비아 잉크 조성물의 구체적인 예들을 설명하며, 하기의 구체적 예들은 본 발명을 설명하기 위해 예시한 것에 불과하며 본 발명이 하기 예들에 한정되는 것은 아니다.

[0068] **실시예 및 비교예의 제조**

[0069] 다음과 같이 [표 2]의 함량으로 [표 2]에 기재된 성분들을 상온에서 혼합하여 따른 수성 그라비아 잉크 조성물의 실시예들과 비교예들을 제조하고, 이러한 수성 그라비아 잉크 조성물을 두께 0.8mm(0.8T)의 PVC 시트에 그라비아 인쇄하여 PVC 테코시트를 제조하였다.

표 2

성분	실시예			비교예					
	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
PUD 1	45	45	45				45	45	45
PUD 2				45	45	45			
메탄올	10	35	44.5	10	35	44.5			
에탄올							10	35	44.5
증점제 (PVP K-90)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
실리카 (TS-100)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
안료 (Blue BG)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
소포제 (Foamex 810)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
레벨링제 (BYK-346)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
증류수	34.5	9.5	0	34.5	9.5	0	34.5	9.5	0
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0071] 상기 실시예들 1-1 내지 1-3는 유화제를 함유하는 PUD(PUD 1)가 잉크 바인더로 적용되고 메탄올이 용제로 적용된 잉크 조성물이고, 상기 비교예들 중 2-1 내지 2-3은 잉크 바인더로 PUD 2가 적용되고 용제로는 메탄올이 적용된 잉크 조성물이며, 상기 비교예들 중 2-4 내지 2-6은 잉크 바인더로 PUD 1이 적용되고 용제로는 에탄올이 적용된 잉크 조성물이다.

[0072] 상기 실시예들과 비교예들에서 증점제는 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone)으로서 BASF사(독일)의 PVP K-90이고, 상기 실리카(Silica)는 평균입도가 대략 9 μ m로서 DEGUSSA사(독일)의 제품이며, 상기 안료는 Blue Pigment 15:3으로서 CLARIANT사(독일)의 제품이다. 다음으로, 상기 소포제는 실리콘계로서 TEGO사의 Foamex 810이며, 상기 레벨링제는 실리콘계로서 BYK사의 BYK-346이다.

[0073] 그리고, 아래의 [표 3]은 [표 2]의 실시예들과 비교예들의 성능(초기점도, 점도 안정성, 건조성, 태키성, 라미네이션 코팅 부착력)을 테스트하여 나타낸 것이다.

표 3

성능구분	실시예			비교예					
	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
초기점도	240cps	90cps	65cps	320cps	110cps	100cps	280cps	120cps	90cps

잉크 점도 안정성	안정	안정	안정	점도 상 승	점도 상 승	점도 상 승	안정	안정	안정
건조성 1	미건조	건조	건조	미건조	건조	건조	미건조	미건조	미건조
건조성 2	미건조	건조	건조				미건조	미건조	건조
태키성 (Tacky)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
코팅 부착력	1.8kgf/in 이상								

[0075] [표 3]에 따르면 PUD 1과 메탄올을 포함하는 잉크 조성물의 실시예들(1-1 내지 1-3)은 잉크 점도가 안정적으로 유지되고, 드라이 오븐(Dry Oven)에서 60℃의 온도로 45초 동안 건조한 후에 태키성(인쇄면 끈적임)이 나타나지 않았으며, 코팅 부착력(PVC 시트에 그라비아 인쇄 후 투명 PVC 필름으로 라미네이션 코팅하였을 때 인쇄면과 투명 PVC 필름과의 부착력)도 1.8kgf/in 이상으로 우수하게 나타났다. 잉크 점도 안정성은 잉크 조성물을 50℃의 환경에서 7일간 저장한 후에 잉크 점도의 변화를 확인한 값으로서 이하의 표에서도 동일하다.

[0076] 다만, 메탄올의 함량이 10 중량%인 실시예 1-1의 경우 건조성(120Mesh 그라비아 인쇄 후에 각 건조 조건(온도 X 시간)에 따른 건조 후 잉크 묻어남을 확인한 항목) 테스트에서 인쇄면의 잉크가 묻어나는 현상(미건조; 완전히 건조되지 않음)이 나타났다. 따라서, 본 발명에서는 속건성을 위해, 유화제가 함유되어 있는 PUD 100중량부에 대하여 상기 메탄올이 54~128 중량부, 보다 상세하게는 전체 잉크 조성물 중 30~45 중량%로 한다.

[0077] 참고로, [표 3]의 건조성 1은 드라이 오븐(Dry Oven)에서 45℃의 온도로 30초간 건조한 후에 테스트한 것이고, 건조성 2는 드라이 오븐에서 60℃의 온도로 30초간 건조한 후에 테스트한 것으로서, 상기 건조성 테스트의 조건은 이하의 설명에서도 동일하다. 그리고 초기점도는 브룩필드(Brookfield) 점도계로 확인한 것이다.

[0078] 반면, PUD 2를 사용한 잉크 조성물의 실시예들에 따르면, 잉크 점도가 안정적으로 유지되지 않고 시간이 지남에 따라 잉크 점도가 상승하여 잉크 점도가 안정적이지 못한 것으로 확인되었다. 보다 구체적으로 설명하면, 비교예 2-1의 경우 잉크 점도가 320cps에서 480cps로 상승하였고, 비교예 2-2의 경우에는 잉크 점도가 110cps에서 8,000cps로 상승하였으며, 비교예 2-3의 경우에는 잉크 점도가 100cps에서 15,000cps로 상승하여, 비교예 2-1에 비해 비교예 2-2와 2-3은 상대적으로 크게 점도 상승이 나타났다.

[0079] 그리고 PUD 1과 메탄올을 포함하는 잉크 조성물의 비교예들(2-4 내지 2-6)은 잉크 점도가 안정적으로 유지되고, 드라이 오븐(Dry Oven)에서 60℃의 온도로 45초 동안 건조한 후에 태키성(끈적임)이 나타나지 않았으며, 코팅 부착력도 1.8kgf/in 이상으로 우수하게 나타났으나, 건조성에 문제가 있는 것으로 나타났다.

[0080] 결론적으로, PUD 1과 메탄올을 포함하며 각 성분의 함량이 본 발명에서 제시되는 범위내인 경우에, 우수한 점도 안정성과 속건성과 태키성 및 코팅 부착력 등의 성능이 만족되는 것을 실험을 통해 확인할 수 있다.

[0081] 다음으로, 우수한 증점제의 선정 테스트를 위하여 아래 [표 4]와 같이 증점제의 종류와 함량을 달리하여 수성 그라비아 잉크 조성물을 제조하고, 이러한 수성 그라비아 잉크 조성물을 두께 0.8mm(0.8T)의 PVC 시트에 그라비아 인쇄하여 PVC 테코시트를 제조하였다.

[0082]

표 4

[0083]

성분	실시예			비교예					
	1-4	1-5	1-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12
PUD 1	45	45	45	45	45	45	45	45	45
메탄올	35	35	35	35	35	35	35	35	35
PVP K-90	2	4	6						
SN-thickener 624N				2	4	6			
Acrysol ASE-60							2	4	6
실리카 (TS-100)	2	2	2	2	2	2	2	2	2

안료 (Blue BG)	5	5	5	5	2	5	5	5	5
소포제 (Foamex 810)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
레벨링제 (BYK-346)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
증류수	9.5	7.5	5.5	9.5	7.5	5.5	9.5	7.5	5.5
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0084] 그리고, 아래의 [표 5]는 [표 4]의 실시예들과 비교예들의 성능을 테스트하여 나타낸 자료이다.

표 5

성 능 구 분	실시예			비교예					
	1-4	1-5	1-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12
잉크 점도 안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
건조성 1	건조	건조	건조	건조	건조	건조	건조	건조	건조
태키성 (Tacky)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
코팅 부착력	1.8kgf/in 이상			1.6kgf/in		1.8kgf/in 이상		1.5kgf/in	

[0086] [표 5]에 따르면 증점제로서 PVP(Polyvinyl Pyrrolidone)을 포함하는 잉크 조성물의 실시예들(1-4 내지 1-6)은, 잉크 점도 안정성과 건조성이 우수하고 태키성(인쇄면 끈적임)이 없는 것으로 나타났으며, 더 나아가 코팅 부착력도 우수한 것으로 확인되었다.

[0087] 그리고, 증점제로서 SN-Thickener 624N(SAN NOPCO사)과 Acrysol ASE-60(DOW사)을 사용한 잉크 조성물의 예(비교예 2-7 내지 2-12)에 따르면, 잉크 점도 안정성과 건조성이 우수하고 태키성도 없는 것으로 나타났으나, 증점제의 함량이 증가하면서 코팅 부착력이 약간 낮아지는 것이 확인(비교예 2-9와 2-12)되었다.

[0088] [표 4]와 [표 5]에서는 증점제로서 PVP를 포함하는 잉크 조성물을 실시예로하고 다른 종류의 증점제를 포함하는 잉크 조성물을 비교예로 하였으나, PVP를 기준으로 잉크 조성물의 성능을 비교하기 위해 실시예와 비교예로 분류한 것일 뿐이며, PVP 이외의 다른 증점제도 잉크 점도 안정성과 건조성과 태키성을 만족하므로 본 발명에 적용가능함을 배제한 것이 아니다. 다만, PVP는 코팅 부착력까지 우수하므로 본 발명에 대한 증점제로 더 우수함을 알 수 있다.

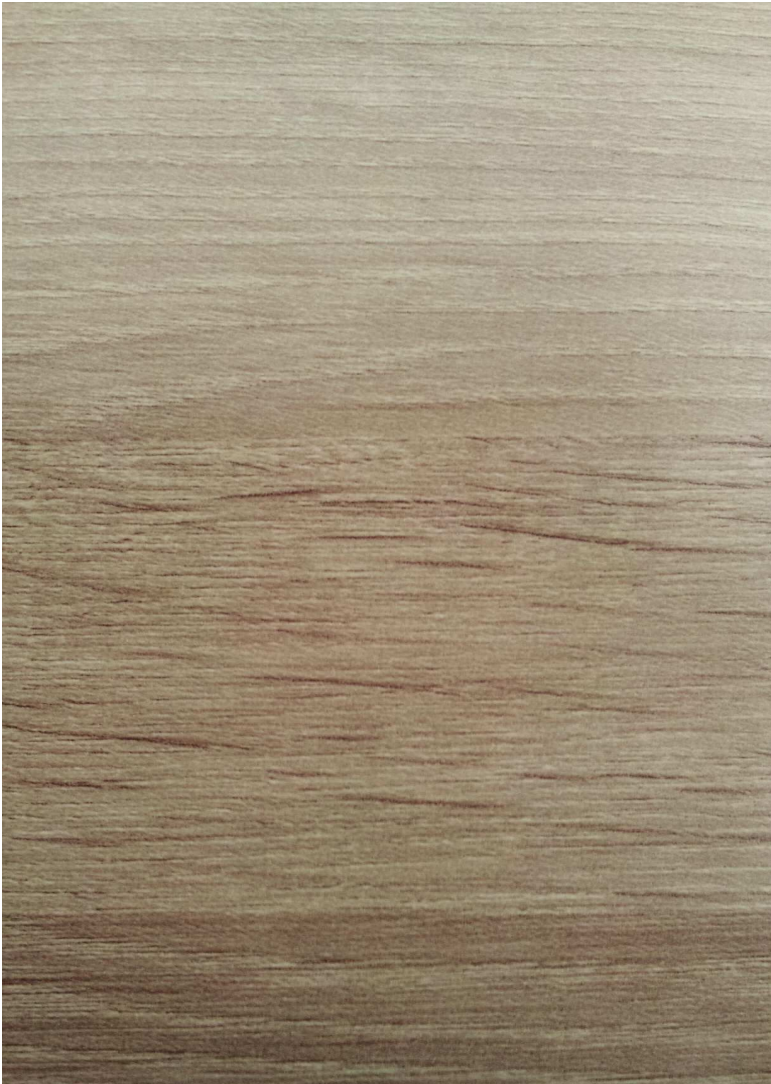
[0089] 다음으로, 상기 실리카의 영향 테스트를 위하여 아래 [표 6]와 같이 실리카의 함량을 달리해서 수성 그라비아 잉크 조성물을 제조하고, 이러한 수성 그라비아 잉크 조성물을 두께 0.8mm(0.8T)의 소재(피인쇄체) 즉 PVC 시트에 그라비아 인쇄하여 PVC 데코시트를 제조하였다.

표 6

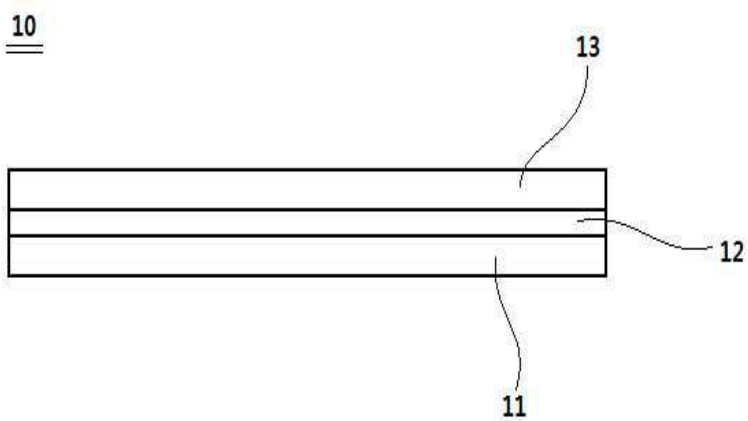
성 분	실시예			
PUD 1	1-7	1-8	1-9	1-10
메탄올	45	45	45	45
PVP K-90	35	35	35	35
증점제 (PVP K-90)	2	2	2	2
실리카 (TS-100)	0.5	2	4	6

도면

도면1



도면2



도면3

